## First Hit

## **End of Result Set**

Generate Collection Print

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

May 28, 1986

DERWENT-ACC-NO: 1986-144898

DERWENT-WEEK: 200048

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polymerising propylene! or higher 1-olefin, opt. with ethylene! - using catalyst system comprising soluble, stereo-rigid chiral transition metal cpd. and an aluminoxane

INVENTOR: BUSCHERMOH, M; KAMINSKY, W; KULPER, K; LUKER, H

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

HOECHST AG

FARH

Search Selected | Search Al | Clear

PRIORITY-DATA: 1984DE-3443087 (November 27, 1984)

		Search Selected Sear	CITALL	ileal	
PATE	NT-FAMILY:				
	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
	DE 3443087 A	May 28, 1986		013	
	JP 3088621 B2	September 18, 2000		005	C08F004/642
	EP 185918 A	July 2, 1986		000	
	AU 8550436 A	June 5, 1986		000	
	JP 61130314 A	June 18, 1986		000	
	ZA 8508990 A	June 11, 1986		000	
	ES 8605542 A	September 1, 1986		000	
	US 4769510 A	September 6, 1988		000	
	EP 185918 B	September 27, 1989	G	000	
	DE 3573265 G	November 2, 1989		000	
	CA 1264399 A	January 9, 1990		000	
	JP 95039432 B2	May 1, 1995		006	C07F017/00
	JP 07304812 A	November 21, 1995		005	C08F004/642

DESIGNATED-STATES: BE DE FR GB IT NL BE DE FR GB IT NL

CITED-DOCUMENTS: A3...198730; EP 128045; EP 129368

### APPLICATION-DATA:

PUE	B-NO	APPL-DATE			APPL-NO	DESCRIPTOR
DE	3443087A	November 2	7,	1984	1984DE-3443087	
JP	3088621B2	November 2	6,	1985	1985JP-0263941	Div ex
JP	3088621B2	November 2	6,	1985	1994JP-0253954	
JP	3088621B2				JP 7304812	Previous Publ.
ΕP	185918A	November 18	8,	1985	1985EP-0114612	
JP	61130314A	November 2	6,	1985	1985JP-0263941	
ZA	8508990A	November 25	5,	1985	1985ZA-0008990	
ES	8605542A	November 25	5,	1985	1985ES-0549264	
US	4769510A	November 2	5,	1985	1985US-0801683	
JP	95039432B2	November 2	6,	1985	1985JP-0263941	
JP	95039432B2				JP 61130314	Based on
JP	07304812A	November 2	6,	1985	1985JP-0263941	Div ex
JP	07304812A	November 2	6,	1985	1994JP-0253954	

INT-CL (IPC): C07C 2/30; C07F 17/00; C08F 4/60; C08F 4/642; C08F 10/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3443087A BASIC-ABSTRACT:

Olefins of formula CH2:CHR, where R=1-10C alkyl, opt. mixed and opt. with ethylene, are polymerised at 50 to 200 deg. C in solvent, liq. monomer, or gas phase using as catalyst (I). (A) a sol., stereo-rigid chiral transition metal cpd. of formula (1). R'=linear 1-4C or cyclic 3-6C hydrocarbon gp., Me= transition metal of sub-gps. 4-6, A1, A2 each=mono- or polynuclear asymmetrical hydrocarbon gp. R1, R2 each=halogen or 1-6C alkyl, and (B) a linear aluminoxane of formula Al2OR''4(Al (R'')O)n (2) or a cyclic aluminoxane (13pp) ABSTRACTED-PUB-NO:

# EP 185918B EOUIVALENT-ABSTRACTS:

A process for the preparation of polyolefins by polymerizing olefins of the formula CH2=CHR in which R=C1-C10-alkyl, on their own or as a mixture is appropriate mixed with ethylene, liquid monomers or in the gas phase at a temperature from -50 to 200 deg.C by means of a soluble transition metal compound and aluminoxanes, which comprises carrying out the polymerization in the presence of a catalyst system which is composed of a) ethylene-bis-(4,5,6,7-tetra hydroindenyl) zirconiumdichloride and b) a compound, containing aluminium, of the aluminoxane type of the formulae Al2OR4(Al(R)-O)n for a linear aluminoxane and (Al(R)-O)n+2 for a cyclic aluminoxane in which n is an integer from 4 to 20 and R is a methyl or ethyl radical. (5pp)

## US 4769510A

Polyolefins are prepd. by polymerising olefins of formula CH2=CHR (where R is 1-10C alkyl) on their own or as a mixt., in solvents, liquid monomers or in the gas phase at -50 deg.C to 200 deg.C by means of a soluble transition metal cpd. and aluminoxanes.

Process comprises carrying out the polymerisation in the presence of a catalyst system which consists of: (a) ethylene-bis -(4,5,6,7-tetrahydroindenyl) -zirconium dichloride, and (b) a methyl aluminoxane of formula Al2O(CH3)4(Al(CH3)O)n, for a linear methyl aluminoxane, or (Al(CH3)O)n+2 for a cyclic methyl aluminoxane, or

combinations, where n is 4-20.

ADVANTAGE - The polymers prepd. have a high degree of isotacticity and a narrow distribution of m.wt. (4pp)e

TITLE-TERMS: POLYMERISE POLYPROPYLENE HIGH OLEFIN OPTION POLYETHYLENE CATALYST SYSTEM COMPRISE SOLUBLE STEREO RIGID CHIRAL TRANSITION METAL COMPOUND ALUMINOXANE

DERWENT-CLASS: A17

CPI-CODES: A02-A06C; A02-A07A; A04-G01A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0352S; 1892S

## POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0017 0073 0076 0079 0082 0085 0088 0091 0094 0097 0227 3151 2049 2051 2054 2066 3208 2465 2545 2586 0248 0250 0251 0255 0257 0258 0262 0264 0265 0269 0271 0272 0276 0278 0279 0290 0292 0293 2074 2085 2093 3209 2097 2108 2116 3210 2122 2123 0241 0242 3153

Multipunch Codes: 014 02- 034 041 046 050 051 052 053 054 07& 09& 09- 10& 10- 15& 17& 17- 18& 18- 19& 260 27& 278 279 28& 282 284 287 347 348 351 355 456 461 476 575 58& 583 586 589 59& 590 679 688 689 691 693 698 726 014 02- 034 041 046 047 050 051 052 053 054 07& 09& 09- 10& 10- 15& 17& 17- 18& 18- 19& 260 27& 278 279 28& 282 284 287 348 351 355 456 461 476 575 58& 583 586 589 59& 590 679 689 691 693 698 726

#### SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-061980

## ⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

#### ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭61-130314

@Int\_CI\_4

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和61年(1986)6月18日

C 08 F 10/00

4/64

101

7167 - 4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

図発明の名称

ポリオレフィンの製造方法

②特 頭 昭60-263941

**砂出** 願 昭60(1985)11月26日

優先権主張

図1984年11月27日図西ドイツ(DE)図P3443087.3

明者

⑦発

ウアルテル・カミンス

ドイツ連邦共和国、ピンネベルク、ブツシユウエーク、52

+-

四発 明 者

クラウス・キユルペル

ドイツ連邦共和国、ハンブルク 50、シュッツエンストラ

一也、26

⑦発 明 者

マリア・ブツシエルメ

ドイツ連邦共和国、ハンブルク 52、ユリウス・ブレヒ

ト・ストラーセ、3

①出 願 人

ヘキスト・アクチエン

ゲゼルシヤフト

ドイツ連邦共和国、フランクフルト、アム、マイン(番地

無し)

砂代 理 人

弁理士 江崎 光好

外1名

最終頁に続く

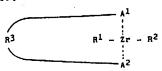
## 明細書

1.発明の名称 ポリオレフィンの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1). 式 CH , = CHR ( 式中 Rは炭素原子数 1~ 10のアルキル基である。) で表されるオレフィ んを単独でまたは相互の混合状態で、場合によ てはエチレンとの混合状態で、溶剤、液状単量 体または気相中で-50~200 ℃の温度のもとで 可溶性遷移金属化合物およびアルミノキサン類 によって重合することによってポリオレフィン を製造するにあたって、

a) 一般式



(式中、R3 は炭素原子数 1~4 の線状炭化水 素残基または炭素原子数 3~6 の環状炭化 水素残基であり、

A¹ おうび A² は単核または多核の非対称

・炭化水素残基であり、その際 A \* および A 2 は互いに異なっていてもまたは同じであっ てもよく、

R 1 およびR 2 はハロゲン原子または炭素原 子数1~6 のアルキル基であり、その際R! おうびR<sup>2</sup> は互いに異なっていてもまたは同 じであってもよい。)

で表される立体的に固定したジルコン- キレート 化合物および

b) 一般式

A12 OR4 (A1(R)-0) m

で表される線状アルミノキサンおよび

 $(A1(R)-0)_{R+2}$ 

で表される環状アルミノキサン(両式中、nは 4~20の数であり、そして Rはメチル- または エチル基である。) なるアルミノキサン類のア ルミニユウム含有化合物

より成る触媒系の存在下で重合を実施すること を特徴とする、上記ポリオレフィンの製造方法。

- 2). 非対称炭化水素残基A'、A<sup>2</sup>がインデニル- または置換シクロペンタジエニル基である特許請求の範囲第 1項記載の方法。
- 3) 重合を、エチレン・ビス-(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)-ジルコニウムジクロライドとメチルアルミノキサンとより成る触媒の存在下に実施する特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 3.発明の詳細な説明

本発明は、新規のチグラー触媒系の利用下にプロピレンおよびより高級な1-オレフィンを重合する為の並びにプロピレンとエチレンまたはより高級な1-オレフィンとを共重合する為の方法に関する。本発明は特にプロピレン単一・および共重合体を製造する方法に関し、その際重合を立体的に固定したジルコン・キレート化合物と酸素含有アルミニュウムアルキル化合物より成る触媒系の存在下に実施する。

アイソタクチック度の高いポリプロピレンを 製造する為に、最近では特にいわゆる坦持触媒

溶性触媒はエチレンおよびプロピレンの重合の際に確かに非常に高い活性を示すが、プロピレンの重合の場合には非常に僅かな立体特異性しか有していない生成物が得られる――即ち、全くアタクチック構造が主のポリプロピレンが得られる――。

本発明者は、プロピレンおよびより高級な他 の1-オレフィンを

a) 立体的に固定した、キレートである一般式 R<sup>3</sup> Zr A<sup>1</sup> A <sup>2</sup> R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> に相当するジルコン化合物および

b) 一般式

A1, OR4 (A1(R)-0) n

で表される線状アルミノキサンおよび

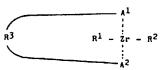
 $(A1(R)-0)_{n+2}$ 

で表される環状アルミノキサン (両式中、nは 4~20の数であり、そして Rはメチル- またはエチル基である。) なるアルミノキサン 類のアルミニュウム含有化合物

系が用いられる。この場合、遷移金属成分が例えばハロゲン化マグネシュウム、電子供与体およびチタン化合物の相互を接触させることによって製造されそしてアルミニュウムが適している。これの触媒は例えばドイツ特許出頭公開第2230672号明細書およびヨーロッパ特許第77061号明細書に記載されている。これらの触媒系は高い活性を有し、このものを用いてアイソタクチック度が高く且つ7~11の広い分子プロピレンが得られる。

可溶性のチグラー触媒も公知である。例えばドイツ特許出願公開第30 07 725 号および第31 27 133 号明細書にピス-(シクロベンタジエニル)-ジルコニュウム・アルキル- あるいは・ハロゲン- 化合物をオリゴマーのアルミノキサン類と組み合わせて使用して実施するポリオレフィンの製造方法が記載されている。これらの可

より成る触媒系の存在下で重合する場合に、アイソタクッチク度が高く且つ分子量分布の狭い 重合体が得られることを見出した。この触媒系はまた極めて活性が高い。本発明の方法で用いる触媒系の立体的に固定したキレートのジルンとしては、線状または環状炭化水素残いをブリッジとして含有し且つ下記の構造式に相当するπ - 結合した非対称の単核 - または多核化合物が適する:



式中、A¹ おうびA² は単核または多核の非対称炭化水素残基であり、その際A¹ おうびA² は互いに異なっていてもまたは同じであってよてもよく、殊にインデニル- または置換シクロペンタジエニル基、特に4.5.6.7-テトラヒドロー1- インデニルであり、R³ は炭素原子数 1~4 の炭化水素残基または炭素原子数 3~6 の

環状炭化水素残基でありそして

R ' およびR 2 はハロゲン原子、殊にCIまたは 炭素原子1 ~6 のアルキル基であり、その際R ' おうびR 2 は互いに異なっていてもまたは同じ であってもよい。

特に有利なのは、エチレン- ビス-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1- インデニル)-ジルコニウムジ クロライドである。

光学的活性ジルコニユウム化合物はラセミ化合物として用いる。しかし純粋のD-またはL-型も用いることができる。

有機アルミニュウム系の触媒成分としては、一般式A1、0R4(A1(R)-0)nの線状アルミノキサンおよび(A1(R)-0)n+2の環状アルミノキサン――但し、両式中nは4~20の整数でえありそしてRはメチル・またはエチル基、殊にメチル基である――を用いる。この種の化合物の製法は公知である。アルミノキサンは少なくとも6の重合度、殊に10以上のそれを有している

重合は-50~200 ℃、殊に-20~ 120℃の温度のもとで実施する。特に-20~+60℃の範囲が有利である。

得られる重合体の平均分子量は水の添加および/または温度の変更によって公知のように調整できる。低い温度のもとでは高分子量がそして高い温度では低分子量が達成される。

本発明の方法によって得られるポリオレフィンはアイソタクッチク度が非常に高いことに特徴がある。従来の方法で得られるポリプロピレン(アイソタクッチク度のインデックスの測定方法については、エフ・クロース(F.Kloos)、エッチ・ジイ・ロイゲリング(H.G.Leugering)、ジャパック・マクロ・)ローレンス・リブリンツ(JUPAC Macro Florence Reprints) 2, 479

(1980) 参照] は少なくとも 2~7 重量 %の可溶性成分(炭化水素中で再結晶処理した後に測定) を含有しているのに、本発明の方法によれば、同じ方法で測定して実質的に 1 %より少な

ことが重要である。

単一重合体を製造する場合には単量体として式 CH 2 = CHR(式中、R は炭素原子数 1~10のアルキル基である。)のオレフィンを用いる。プロピレンを用いるのが特に有利である。共重合体を製造する場合には、上記のオレフィンを相互の混合状態でまたはエチレンとの混合状態でまたはエチレンとの混合状態でまたはエチレンとの混合体を製造する場合、単量体相互の比は広い範囲で変えることができる。特にエチレンも多量に、例えば50%より多い量で大に組み入れ重合することも可能である。共重合性単量体およびそれら相互の混合比の選択によって共重合体の性質を広い範囲で変えることができる。

重合は溶剤中、液状単量体中または気相中で実施する。溶剤中で重合をする場合には10<sup>-1</sup>~10<sup>-1</sup>mol/lのアルミノキサン濃度並びにアルミニュウムとジルコンとの原子比10:1~10<sup>4</sup>:1を用いた場合が有利である。

い可溶性成分しか含有していないポリプロピレンが製造される。従って本発明の方法で得られるポリプロピレンの99%以上は結晶質である。

本発明に従って製造されるポリオレフィンは更に、非常に狭い分子量分布に特徴がある。従来の方法で製造されるポリプロピレンは一般に7~11の範囲の分子量分布Mw/Mn、を有しているのに対して、本発明の方法で製造されるポリプロピレンは約2以下の分子量分布Mw/Mn、しか有していない。これによって射出成形の為、特に精密な部材等の製造の為の射出成形の為に特に適した重合体の性質像が得られる。

また本発明の方法で用いる触媒系は特に活性 が高い。この触媒系の活性は例えば、シクロペ ンタジエニル-ジルコニュウム化合物とアルミ ノキサンとを用いそしてアタクッチク構造のポ リプロピレンを得る触媒よりも優れている。

#### 実施例 1

a) メチルアルミノキサンの製造

44.3g のA1: (SO<sub>4</sub>)3·16 H, 0 (0.056mol: 1mol の H, 0 に相当する)を250ml のトルエンに懸濁させ、50mlのトリメチルアルミニュウム(0.52mol) と混合しそして20でのもとで反応させる。30時間の反応時間の後に約0.9molのメタンが発生する。次いで溶液から固体の硫酸アルミニュウムをろ去する。トルエンを除くことによって19.7g のメチルアルミノキサンが得られる。収率は理論値の63%である。氷点降下法でベンゼン中で測定される平均分子量は1.170である。

平均オリゴマー重合度は約16である。

b) エチレン- ビス-(4,5,6,7-テトラヒドロイン デニル) - ジルコニュウムジクロライド

製造は、ジャアナル・オブ・オルガノメタリック・ケミストリー(Joural of Organometallic Chemistry)、332(1982) 第 245/246 頁のエチレン- ビス-(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)-チタンジクロライドについ

のもとで4.750kg(PP)/mol(Zr)/・時である。

アタックチックポリプロピレン(APP) の含有量は1.0%(130℃での高沸点ペンジン智分中での可溶性成分) である。1,2,4-トリクロルペンジン中135 ℃にてGPC-測定にて1.9 のN w /M nが得られる。

### 実施例2

実施例 1における如く実施する。但し15での 温度のもとで重合をする。 170分の重合時間の 後に26.7g のアイソタクチックポリプロピレン が得られる。活性は54.000のM 。のもとで2880 kg(PP)/mol(Zr)である。APP-測定では0.7%の成 分が測定された。M » /M » - 値は2.0 である。 実施例3

実施例 1における如く実施する。重合温度は 0 でである。重合時間は 255分である。この時間の後に1.5gのアイソタクチックポリプロピレ ンが得られる。活性は 134,000のM 。のもとで ての記載と同様に行う。

#### c) 重合

加熱され数回アルゴンでフラッシュ洗浄され た 1ℓのガラス製オートクレーブに、20℃に温 度調整しながら 330mlの無水トルエン、16の平 均オリゴマー度の 360mgのメチルアルミノキサ ン並びに3.3 ×10<sup>-6</sup>のラセミ体のエチレン- ビ ス-(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)-ジルコ ニュウムジクロライドを装入する。この溶液中 で70diのプロピレンが速やかに縮合され、その 際二三分間後にこの混合物は濁る。この場合3. lbarの圧力が 2時間後に1.5barに低下する。次 に重合を、過剰の単量体をエタノールの添加下 に吹き除くことによって終了する。触媒の残り はHc l 溶液と一緒に攪はんすることによって除 きそして重合体を次いで吸引沪過し、60℃のも とで重量が一定になるまで乾燥する。白色の粉 末状アイソタクッチク・ポリプロピレンの収率 は31.3g であり、従って活性は、41000 のMaの

880Kg(PP)/moi(Zr) 時 である。M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>値は 2.6 である。APP-測定では0.2 % が測定された。 実施例<u>4</u>

実施例 1における如く実施する。但しー10での温度のもとで重合する。270 分の重合時間の後に4.5gのアイソタクッチクポリプロピレンが得られる。活性は300Kg(PP)/mol(Zr)・時であり、Mmは 280,000である。GPC-測定ではMmが305,000 でそしてMmが116,000 である。これは2.6 のMm/Mm-値に相当する。APP-測定では0.2%の可溶性成分が測定される。

#### 実施例 5

実施例 1における如く実施する。但し40での温度のもとで重合する。150 分の後に34.8g の重合体が得られる。この内の7.5gの低分子量ワックス成分がトルエンに溶解する。活性は12.00のM のもとで4150Kg/mol(Zr)・時である。GP C-測定ではトルエン不溶性成分のM<sub>m</sub>/M<sub>m</sub>-値1.6 が得られる。

### 実施例 6

実施例 1における如く実施する。但しプロピレンの替わりに70miの1-ブテンを縮合しそして-10でのもとで重合する。330 分の後に重合を中止し、生成物をHc1 溶液で洗浄しそして溶剤を除く。得られるポリブテンは30での上の温度のもとでトルエンに溶解する。収率は9.1gであり、これから500kg(PB)/mol(Zr) ・時の活性が判る。

## 実施例 7

実施例 1における如く実施する。但し210mg のメチレンアルミノキサンおよび10<sup>-4</sup>molのジルコン化合物しか用いない。次いで70mlのプロピレンを縮合しそしてエチレンを0.3barの過剰圧まで圧入する。重合時間は25℃のもとで60分である。後処理は実施例 5における如く行う。エチレン- およびプロピレン単位より成る32.2g の共重合体が得られる。この場合プロピレン配列はアイソタクッチク構造の結合をしている。

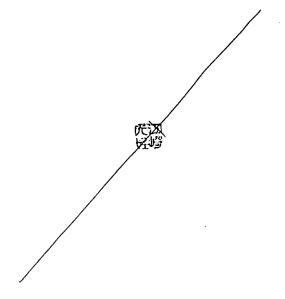
を加える。その際の反応器中の触媒濃度は第 2 表に示した。8barのエチレンを 5分間の間に攪はん(750 回転/分) 下に圧入する。2 時間の重合時間の後に表に記した量のポリエチレンが得られる。結果を比較対称表2 に総括掲載する。

### 実施例 8

実施例 7における如く実施する。但しジルコン量は8.3 ×10<sup>-7</sup>molでありそして15mlのプロビレンを縮合しそしてエチレンを5.5barの過剰圧まで圧入する。重合時間は30℃のもとで10分である。後処理は実施例 5における如く行う。エチレン-およびプロビレン単位より成る9.4gの共重合体が得られる。

## 実施例 9および比較例 A

不活性ガス流中で500mg のメチルアルミノキサン(MA0) を添加して、 $1.1^{-2}mol$  の活性剤濃度とする。次いでTi あるいは2r 化合物の溶液



比較対称表 1

実施例	重合体	重 温度(で)	合 時間(分)	収 率 (g)	活 性 Kg/mol(Zr)・時	APP-測 定		GPC	
番号						(%)結晶	(%) 可溶成分	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>p</sub>
1	PP	20	120	31,3	4750	99,0	1,0	1,9	41000
2	PP	15	170	26,7	2880	99,3	0,7	2,0	54000
3	PP	o	255	12,5	880	99,8	0,2	2,4	134000
1	PP	-10	270	4,5	300	99,75	0,25	2,6	280000
;	PP	40	150	27,3	4150			1,6	12000
i	PB	-10	330	9,1	500				
•	PP/PE	25	60	32,2	32300				
3	PP/PE	30	10	9,4	67900				

比較対称表 2

を施例 (比較 (4) 番号	実験番号	触媒	使用濃度 (no l / l)	MAO-濃度 (mo.e./ e.)	重合温度	重 量 (g)	K Z A g(PE)/m mo & - 時·bar
A	1	1	2,6-6	1,1-2	50	4,8	116
	2	1	7,8-6	1,1-2	50	10,3	83
	3	1	2,6-6	1,1-2	60	2,0	48
	4	1	2,6-6	1,1-2	70	1,4	35
	5	1	1,6-7	1,1-2	85	0,3	133
	6	1	7,3-7	1,1-2	85	0,7	58
	7	1.	4,0-6	1,1-2	85	1,7	27
9	8	2	1,4-7	1,1-2	50	2,2	980
	9	2	1,4-7	1,1-2	60	6,7	2990
	1Ó	2	1,4-7	1,1-2	70	18,9	8438
	11	2	1,4-7	1,1-2	80	44,6	19900
	12	2	1,5-7	1,1-2	85	83,5	34790

MAO=メチルアルミノキサン

<sup>.</sup> l= エチレン- ビス- インデニル- チタンジクロライド 2= エチレン・ビス- インデニル- ジルコンジクロライド

第1頁の続き

⑫発 明 者 ハルトムート・リユツ ドイツ連邦共和国、ハンブルク 65、ヒンテル・デン・タ ケル

ンネン、18